

## 科研与开发

无铝 Ni- $\beta$  沸石的合成与结构表征何红运<sup>1</sup> 庞文琴<sup>2</sup>

(1. 湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410006;

2. 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130023)

**摘要:** 研究了水热法合成无铝 Ni- $\beta$  沸石的方法, 讨论了合成条件对无铝 Ni- $\beta$  沸石晶化的影响, 得出适宜的初始凝胶组成为  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{NiO}) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n[(\text{TEA})_2\text{O}] : n(\text{H}_2\text{O}) = 60 : (1 \sim 3) : (1.5 \sim 4.5) : (11 \sim 13) : (900 \sim 1\ 200)$ 。通过化学分析、XRD、IR 和 ICP 测定了样品的化学组成并对其结构进行了表征, 结果表明所合成的 Ni- $\beta$  沸石晶粒均匀, Ni 进入了沸石骨架。

**关键词:** Ni- $\beta$  沸石; 水热合成; 分子筛

**中图分类号:** O611.4; TQ426.6

**文献标识码:** A

Synthesis and structural characterization of aluminum-free Ni- $\beta$  zeoliteHE Hong-yun<sup>1</sup>, PANG Wen-qin<sup>2</sup>

(1. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410006, China;

2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

**Abstract:** Ni- $\beta$  zeolite was prepared under hydrothermal conditions, and influences of synthetic conditions on the crystallization of Ni- $\beta$  zeolite were studied. The optimal chemical composition of initial gel was  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{NiO}) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n[(\text{TEA})_2\text{O}] : n(\text{H}_2\text{O}) = 60 : (1 \sim 3) : (1.5 \sim 4.5) : (11 \sim 13) : (900 \sim 1\ 200)$ . Ni content and structural characterization of products were characterized by using ICP, X-ray diffraction and IR spectra. Results show that synthetic particle sizes of Ni- $\beta$  zeolites are well-distributed with Ni into the zeolite framework.

**Key words:** Ni- $\beta$  zeolite; hydrothermal synthesis; molecular sieve

$\beta$  沸石自 20 世纪 60 年代问世以来, 由于其独特的孔结构, 较高的热稳定性和耐酸性, 现已实现大规模工业生产, 广泛应用于石油化工、精细化工、轻工业、农业、环境科学等领域<sup>[1~4]</sup>, 而 Ni 催化剂是石油化工、染料工业等长期广泛应用的有效催化剂<sup>[5]</sup>。若将 Ni 原子引入到  $\beta$  沸石骨架中, 两者优势互补, 可能开发出一种性能更加优良的新型工业催化剂, 但有关 Ni- $\beta$  沸石的合成目前尚未见文献报道。笔者对 Ni- $\beta$  沸石的合成进行了研究, 采用水热法合成了 Ni- $\beta$  沸石, 并对其结构做了初步表征。

## 1 实验部分

## 1.1 合成原料

氯化镍  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯, 北京红星化工厂;

白炭黑, 工业级, 含  $\text{SiO}_2$  99.9%, 沈阳化工股份有限公司; 氢氧化四乙基铵 (TEAOH), 工业级, 抚顺石油三厂; 氢氧化钠, 分析纯, 北京化工厂; 其余试剂均为分析纯。

## 1.2 合成方法

反应物按下列氧化物摩尔比配料:  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{NiO}) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n[(\text{TEA})_2\text{O}] : n(\text{H}_2\text{O}) = 60 : (1 \sim 3) : (1.5 \sim 4.5) : (11 \sim 13) : (800 \sim 1\ 200)$ , 采用水热晶化法能制备出 Ni- $\beta$  沸石, 其中氢氧化四乙基铵为模板剂。合成步骤为: 将计量氯化镍溶于计量的水中, 在搅拌下缓慢加入 TEAOH 溶液, 搅拌 0.5 h 以上, 再在强力搅拌下缓慢加入白炭黑, 继续搅拌 1 h 以上后加入 NaOH 溶液, 将所得均匀凝胶转入带聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 在恒温 140℃ 的烘箱

中晶化 4~7 天,取出反应釜,在空气中冷却至室温,产物用高速离心机离心分离,用蒸馏水洗涤至接近中性,最后 90℃ 烘干,得 Ni- $\beta$ 沸石。

### 1.3 测试仪器

日本理学 D/MAX-III A 型粉末 X 射线衍射仪, D8 型组合化学 X 射线衍射仪;美国 Perkin-Elmer Optima 3300 DV ICP 元素分析仪;美国 Nicolet impac 410 型红外光谱仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成条件对 Ni- $\beta$ 沸石晶化的影响

反应混合物在 140℃ 静态晶化 156 h 所得结果列于表 1。

表 1 Ni- $\beta$ 沸石的合成结果

试样	初始凝胶组成	物相
	$n(\text{SiO}_2) : n(\text{NiO}) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n[(\text{TEA})_2\text{O}] : n(\text{H}_2\text{O})$	
Ni-1	60:2.0:3.5:9:900	凝胶
Ni-2	60:2.0:3.5:10:900	混晶
Ni-3	60:2.0:3.5:11:900	$\beta$
Ni-4	60:2.0:3.5:12:900	$\beta$
Ni-5	60:2.0:3.5:13:900	$\beta$
Ni-6	40:2.0:3.5:10:900	$\beta$
Ni-7	40:2.0:3.5:12:900	$\beta^{\text{①}}$
Ni-8	60:2.0:3.5:12:800	$\beta$
Ni-9	60:2.0:3.5:12:1000	$\beta$
Ni-10	60:2.0:3.5:12:1100	$\beta$
Ni-11	60:2.0:3.5:12:1200	$\beta$
Ni-12	60:2.0:3.5:12:1300	ZSM-5
Ni-13	60:0.5:3.5:12:900	混晶
Ni-14	60:1.0:3.5:12:900	$\beta$
Ni-15	60:3.0:3.5:12:900	$\beta$
Ni-16	60:4.0:3.5:12:900	凝胶
Ni-17	60:2.0:1.0:12:900	凝胶
Ni-18	60:2.0:1.5:12:900	$\beta$
Ni-19	60:2.0:2.5:12:900	$\beta$
Ni-20	60:2.0:4.5:12:900	$\beta$
Ni-21	60:2.0:5.5:12:900	$\beta^{\text{②}}$

注:①相对结晶度不高;②产率不高。

#### 2.1.1 TEAOH 含量的影响

反应混合物中 TEAOH 的含量是影响 Ni- $\beta$ 沸石

晶化的首要因素,当  $n[(\text{TEA})_2\text{O}] : n(\text{SiO}_2)$  低于 0.17 时,无论其他条件如何改变,都无法制备出纯  $\beta$ 沸石相,更低的  $n[(\text{TEA})_2\text{O}] : n(\text{SiO}_2)$  比值,反应物一般不晶化或偶而得到混晶,而高于 0.30 时,产品的结晶度也反而下降,这是由于凝胶中高浓度的有机分子对沸石的形成起干扰作用,这与 V-Al- $\beta$ 沸石的合成类似<sup>[2]</sup>,另外 TEAOH 是一种相对价格较高的工业原料,为降低 Ni- $\beta$ 沸石的合成成本,应尽量减少其用量,故适宜的  $n[(\text{TEA})_2\text{O}] : n(\text{SiO}_2)$  比为 0.18~0.23。

#### 2.1.2 H<sub>2</sub>O 含量的影响

反应混合物中 H<sub>2</sub>O 的含量是影响 Ni- $\beta$ 沸石晶化的另一个重要因素,初始凝胶按氧化物物质的量比为  $n(\text{SiO}_2) : n(\text{NiO}) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n[(\text{TEA})_2\text{O}] : n(\text{H}_2\text{O}) = 60:2:3.5:12:b$ ,当  $b > 1300$  时,通常只得到以 ZSM-5 沸石为主的混晶或石英相,减少 H<sub>2</sub>O 用量,有利于生成  $\beta$ 沸石相,但  $b < 800$  时,配料搅拌困难,适宜的  $b$  值在 900~1200 较窄的范围,即适宜的  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2)$  为 15~20。这要求选用浓度较大的 TEAOH 溶液作原料,较稀的 TEAOH 溶液往往会导致反应混合物中水过量而使制备失败。

#### 2.1.3 Ni 含量的影响

反应混合物中  $n(\text{NiO}) : n(\text{SiO}_2)$  不能超过 0.05,过多的 Ni 会造成反应物不晶化,这是因为 Ni- $\beta$ 沸石生成液相的机理,即反应物初始凝胶先转变为液相,然后生成沸石晶体,过多的 Ni 以氢氧化物的形式沉淀在反应釜底,阻碍了  $\beta$ 沸石晶核的形成和晶核的导向作用,因而反应物不晶化。适宜的  $n(\text{NiO}) : n(\text{SiO}_2)$  值为 0.017~0.05。

#### 2.1.4 Na<sub>2</sub>O 含量的影响

Na<sub>2</sub>O 含量决定着体系碱度的高低,主要作用是控制硅酸根离子的聚合态和其他各组分的平衡态,以保证在一定条件下晶化反应向生成目的产物方向进行。当 Na<sub>2</sub>O 含量过低时,反应物难晶化,这是由于体系碱度低时,反应物初始凝胶难解聚,因而难晶化。随着 Na<sub>2</sub>O 含量的增加,初始凝胶由于 HO<sup>-</sup> 离子的络合作用,解聚速度加快,而使整个体系晶化速度加快,但 Na<sub>2</sub>O 含量过高时,由于导致较多的硅酸盐溶解,产品收率不高。

#### 2.1.5 加料顺序与搅拌的影响

配制反应混合物时,加料顺序与充分搅拌与否也是制备  $\beta$ 沸石相的关键,合成 Ni- $\beta$ 沸石的加料顺序是:H<sub>2</sub>O、NiCl<sub>2</sub>、TEAOH、白炭黑、NaOH,若颠倒加料顺序或搅拌不充分,晶化得不到  $\beta$ 沸石相。原料中

TEAOH 与 NaOH 均为强碱,只有先将  $\text{NiCl}_2$  溶解后,再加 TEAOH,才会得到均匀的且活性较大的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。如果先加碱,后加  $\text{NiCl}_2$ ,则生成的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  容易包裹在还未溶解的  $\text{NiCl}_2$  表面,影响  $\text{NiCl}_2$  的继续溶解,反应混合物很难搅拌成均匀的凝胶,容易造成局部反应混合物配比超出 Ni- $\beta$  沸石的晶化区域,导致形成混晶或不晶化。

### 2.1.6 晶化温度的影响

反应混合物按  $n(\text{SiO}_2):n(\text{NiO}):n(\text{Na}_2\text{O}):n[(\text{TEA})_2\text{O}]:n(\text{H}_2\text{O})=60:2:3.5:12:900$  配料,考察了  $120\sim 160^\circ\text{C}$  下的晶化情况,结果表明在  $140^\circ\text{C}$  晶化 4 天,得到了相对结晶度较高的  $\beta$  沸石相,而  $120^\circ\text{C}$  晶化 8 天,反应混合物仍未晶化, $160^\circ\text{C}$  晶化 3 天得到含少量混晶的  $\beta$  沸石相,再升高温度时只能得到混晶,可以看出,温度升高,晶化速度加快,但高温下容易发生转晶,因此合成 Ni- $\beta$  沸石适宜的晶化温度为  $140^\circ\text{C}$  左右。

## 2.2 Ni- $\beta$ 沸石的结构表征

### 2.2.1 XRD 分析

Ni- $\beta$  沸石的 XRD 谱图如图 1 所示,由图可见,在  $2\theta$  为  $21.5^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 、 $25.4^\circ$ 、 $26.8^\circ$ 、 $29.6^\circ$  处可明显地观察到归属于  $\beta$  沸石(330)、(302)、(304)、(008)和(306)面的强特征衍射峰,表明所合成的沸石具有典型的  $\beta$  沸石结构<sup>[6]</sup>。样品经 ICP 分析镍质量分数为 0.85%,如果 Ni 以水合离子的形式分布在沸石的表面或孔道中,或以氢氧化物沉淀的形式混合在沸石中,沸石外观均应有颜色,而笔者所合成的样品外观为白色,表明 Ni 存在于沸石骨架上,所合成的样品为 Ni- $\beta$  沸石。

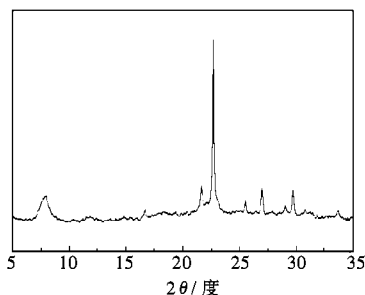
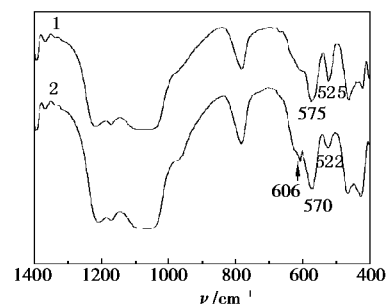


图 1 Ni- $\beta$  沸石的 X 射线衍射图

### 2.2.2 红外光谱分析

Ni- $\beta$  沸石以及同温下合成的 Al- $\beta$  沸石的红外光谱如图 2 所示,可以看出两种沸石的红外光谱基本类似,也与文献<sup>[7]</sup>的硅铝  $\beta$  沸石的 IR 光谱类似,为  $\beta$  沸石骨架 IR 谱图,不同之处是一方面峰位有所

不同,另一方面  $520\text{ cm}^{-1}$  附近吸收峰强度 Ni- $\beta$  沸石比 Al- $\beta$  沸石弱,而  $605\text{ cm}^{-1}$  附近吸收峰强度 Ni- $\beta$  沸石比 Al- $\beta$  沸石强。一般将  $\beta$  沸石红外光谱  $520\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰归属于双四元环的特征振动, $605\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰归属于双六元环的特征振动,所合成的 Ni- $\beta$  沸石与 Al- $\beta$  沸石比较, $605\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰强度增大, $520\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰强度减弱,这表明 Ni 原子更优先进入骨架双六元环位置,可以认为 Ni 原子半径比 Al 原子大,双四元环位置空间狭小, Ni 原子进入受到的阻力大,故更优先进入骨架双六元环位置。



1—Al- $\beta$ ; 2—Ni- $\beta$

图 2  $\beta$  沸石的红外光谱图

## 3 结论

(1)以氢氧化四乙基铵为模板剂,采用水热晶化法首次合成了 Ni- $\beta$  沸石。合成 Ni- $\beta$  沸石适宜的原料配比为  $n(\text{SiO}_2):n(\text{NiO}):n(\text{Na}_2\text{O}):n[(\text{TEA})_2\text{O}]:n(\text{H}_2\text{O})=60:(1\sim 3):(1.5\sim 4.5):(11\sim 13):(900\sim 1200)$ ,适宜的晶化温度为  $140^\circ\text{C}$  左右,晶化时间为 4~7 天。

(2)配制合成 Ni- $\beta$  沸石的初始反应混合物时,必须按照一定的加料顺序,并且边加料边充分搅拌,否则晶化得不到  $\beta$  沸石相。适宜的加料顺序是  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、TEAOH、白炭黑、NaOH。

(3)Ni- $\beta$  沸石的外观为白色,从 XRD 谱图与红外光谱图可知, Ni- $\beta$  沸石具有典型的  $\beta$  沸石结构, Ni 原子存在于沸石骨架上。

### 参考文献

- [1] Corma A, Fornes V, Monton J B, et al. Catalytic activity of large-pore high Si/Al zeolites: Cracking of heptane on H-Beta and dealuminated HY zeolites[J]. J Catal, 1987, 107: 288~295
- [2] Du Hongbin, Fang Min, Liu Yunling, et al. Synthesis and characterization of large pore vanadium aluminosilicate beta molecular sieves[J]. Zeolites, 1997, 18: 334~339

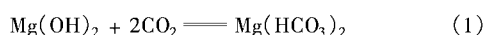
(下转第 28 页)

镁的含量。

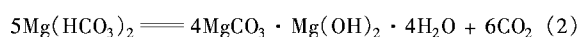
## 1.2 实验原理与步骤

### 1.2.1 反应原理

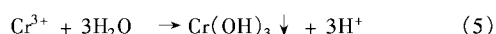
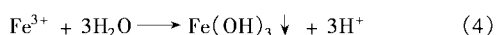
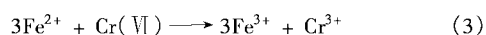
液相氧化铬盐清洁生产新工艺所得铬渣中的镁组分以  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  形式存在,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  易与  $\text{CO}_2$  反应生成溶于水的  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , 见以下反应方程式:



将反应后的浆料过滤分离得到富铁铬渣滤饼和  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  溶液,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  溶液经加热分解、洗涤、干燥得到轻质碳酸镁产品, 见以下方程式:



由于铬渣中含有少量  $\text{Cr}(\text{VI})$ , 影响轻质碳酸镁产品的质量, 需加入少量  $\text{FeSO}_4$  将  $\text{Cr}(\text{VI})$  还原为  $\text{Cr}(\text{III})$ , 形成  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀转入到铁精矿中, 见以下方程式:



富铁渣滤饼经过干燥得到铁精矿产品。

### 1.2.2 实验步骤

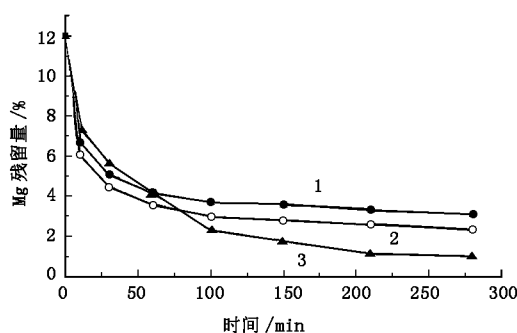
将一定配比的硫酸亚铁、铬渣及自来水混合加入到高压反应釜中后密封, 升温至反应温度, 通入  $\text{CO}_2$  将釜内空气置换后, 将  $\text{CO}_2$  分压升至一定压力, 启动搅拌开始反应。反应期间通过取样口取样分析铬渣和浸出液的组成。反应结束后将反应体系过滤得到碳酸氢镁溶液和富铁铬渣的滤饼, 将富铁渣滤饼在  $200^\circ\text{C}$  干燥 4 h 得到铁精矿。将碳酸氢镁溶液加热、分解得到碳酸氢镁浆料, 经过滤后得到碳酸镁滤饼, 以去离子水洗涤碳酸镁滤饼, 在  $120^\circ\text{C}$  干燥 4 h 得到轻质碳酸镁产品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对提镁效率的影响

反应温度从热力学和动力学角度影响  $\text{CO}_2$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的反应, 首先提高反应温度能够加快反应的速度, 促进传质, 有利于反应的进行。另一方面, 由于  $\text{CO}_2$  在水中的溶解度随着温度的升高急剧下

降, 反应产物  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  的溶解度也随着温度的升高急剧下降。不同温度下的浸取效果如图 1 所示, 反应温度较低时, 反应速度较慢, 需较长时间才能达到平衡; 反应温度较高时, 能较快达到平衡, 但是铬渣中镁的残余量较高, 对铬渣作为水泥行业原材料不利。实验表明在  $30 \sim 40^\circ\text{C}$  时,  $\text{CO}_2$  分压为  $4 \times 10^5$  Pa、液固比 16:1、搅拌速度 400 r/min 时, 铬渣经过 120 min 的浸取, 铬渣中的单质镁的残余量降至 2.4% 以下, 符合水泥行业使用要求。

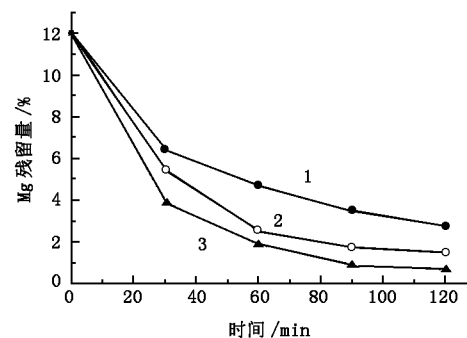


1— $60^\circ\text{C}$ ; 2— $40^\circ\text{C}$ ; 3— $20^\circ\text{C}$

液固比 16:1,  $\text{CO}_2$  分压  $4 \times 10^5$  Pa, 搅拌速度 400 r/min

图 1 反应温度对镁浸取率的影响

### 2.2 $\text{CO}_2$ 分压对镁浸取率的影响



$\text{CO}_2$  分压: 1— $2 \times 10^5$  Pa; 2— $4 \times 10^5$  Pa; 3— $8 \times 10^5$  Pa

反应温度  $40^\circ\text{C}$ , 搅拌速度 300 r/min, 液固比为 16:1

图 2 不同压力下铬渣碳化提镁

$\text{CO}_2$  在水中的溶解度随着  $\text{CO}_2$  分压的提高而提高, 碳酸氢镁的溶解度也随着  $\text{CO}_2$  分压的提高而增

(上接第 26 页)

- [3] Corma A, Esteve P, Martinez A, et al. Oxidation of olefins with hydrogen peroxide and tertbutyl hydroperoxide on Ti-beta catalyst [J]. J Catal, 1995, 152: 18 ~ 24
- [4] Cambor M A, Costantini M, Corma A, et al. Synthesis and catalytic activity of aluminium-free zeolite Ti- $\beta$  oxidation catalysts [J]. Chem Commun, 1996: 1339 ~ 1341

- [5] 王明辉, 李和兴. Ni-B/SiO<sub>2</sub> 非晶态催化剂应用于硝基苯液相加氢制苯胺 [J]. 催化学报, 2001, 22(3): 287 ~ 290
- [6] Higgins J B, Lapierre R B, Schlenker J L, et al. The framework topology of zeolite beta [J]. Zeolites, 1988, 8(11): 446 ~ 452
- [7] Perez-Pariente J, Johan A, Martens J A, et al. Crystallization mechanism of zeolite beta from (TEA)<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O containing aluminosilicate gels [J]. Appl Catal, 1987, 31: 35 ~ 41